

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-158755

(43)Date of publication of application : 16.06.1998

(51)Int.Cl. C22C 1/00
 B22D 11/06
 B22F 9/08
 C22C 1/02
 C22C 1/02
 C22C 27/06

(21)Application number : 08-326833

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 06.12.1996

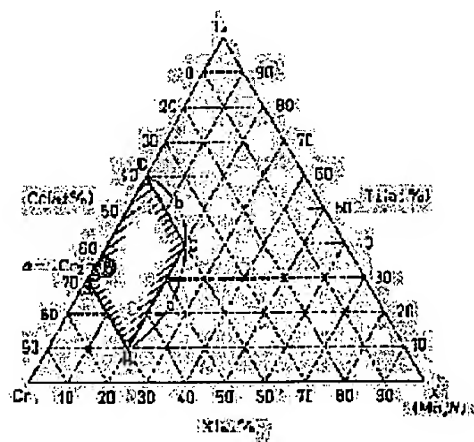
(72)Inventor : NAKAMURA KENJI
 IBA HIDENORI

(54) PRODUCTION OF BCC TYPE HYDROGEN STORAGE ALLOY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a BCC type hydrogen storage alloy excellent in hydrogen occluding and releasing property while obviating the necessity of heat treatment and crushing stages by rapidly solidifying a molten Ti-Cr alloy of specific composition in an inert gas atmosphere by using a twin-roll method, a single-roll method, an atomizing method, etc.

SOLUTION: A molten alloy, having a composition enclosed with line segments obtained by connecting points A(Ti30Cr70), B(Ti10Cr70X20), C(Ti40Cr40 X20), and D(Ti60Cr40) in the ternary diagram and represented by the formula $Ti_{100-a-b}Cr_aX_b$ [where X is at least either of Mo and W and the symbols (a) and (b) satisfy, by atomic %, $40 \leq a \leq 70$ and $0 < b \leq 20$, respectively], is prepared. This molten alloy is rapidly solidified in an inert gas atmosphere by using a rotary body rotating at high speed or by means of an atomizing method and formed into a state of BCC phase at room temp. At this time, it is preferable to regulate cooling rate at the time of cooling to $\geq 102K/sec$. Owing to this composition, the BCC phase as nonequilibrium phase can be obtained at room temp. without requiring heat treatment stage.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-158755

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 2 2 C 1/00		C 2 2 C 1/00 N
B 2 2 D 11/06	3 6 0	B 2 2 D 11/06 3 6 0 A
B 2 2 F 9/08		B 2 2 F 9/08 Z
C 2 2 C 1/02	5 0 1	C 2 2 C 1/02 5 0 1 E
	5 0 3	5 0 3 F

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-326833

(22) 出願日 平成8年(1996)12月6日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 中村 賢治

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 射場 英紀

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

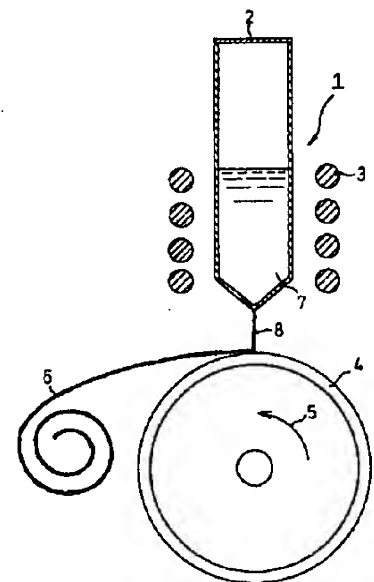
(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(54) 【発明の名称】 BCC型水素吸蔵合金の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、水素吸蔵合金の製造方法に関し、特に溶湯から直接急冷することによって、熱処理をしなくても室温でBCC相の状態を維持し、水素吸放出量を向上可能とするBCC型水素吸蔵合金の製造方法を提供する。

【解決手段】 組成が、一般式 $Ti_{100-a-b}Cr_aX_b$ 、但し、XはMo、Wの少なくとも1種で、式中a、bは原子%表示で、 $40 \leq a \leq 70$ 、 $0 < b \leq 20$ で表される組成の合金溶湯を、不活性ガス雰囲気中で急速冷却し、室温でBCC相の状態となすことを特徴とし、前記急速冷却が双ロール法、片ロール法またはアトマイズ法であり、冷却時の冷却速度が $10^2 K/sec$ 以上であることを特徴とする。



- 1…不活性ガス雰囲気
- 2…噴射ノズル
- 3…高周波コイル
- 4…C_u製ロール
- 5…高速回転
- 6…急冷リボン
- 7…溶湯
- 8…溶湯流

【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成が、一般式 $Ti_{100-a-b}CrX_b$ 、

a, b 、但し、 X はMo、Wの少なくとも1種で、式中 a, b は原子%表示で、 $40 \leq a \leq 70$ 、 $0 < b \leq 20$ で表される組成の合金溶湯を、不活性ガス雰囲気中で急速冷却し、室温でBCC相の状態となすことを特徴とするBCC型水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項2】 請求項1において、急速冷却が双ロール法、片ロール法またはアトマイズ法であり、冷却時の冷却速度が $10^2 K/sec$ 以上であることを特徴とするBCC型水素吸蔵合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素吸蔵合金の製造方法に関し、特に溶湯から直接急冷することによって、熱処理をしなくても室温でBCC相の状態を維持し、水素吸放出量を向上可能とするBCC型水素吸蔵合金の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】水素の貯蔵・輸送手段として、水素吸蔵合金は、合金自身の体積の約1000倍以上の水素ガスを吸蔵し貯蔵することが可能であり、この水素吸蔵材料として、V、Nb、TaやTiVMn系、TiVCr系合金などの体心立方構造（以下BCCと呼称する）の金属は、すでに実用化されているLaNi₅などのAB₅型合金やTiMn₂などのAB₂型合金に比べ、大量の水素を吸蔵することが古くから知られていた。このようなTiを含むBCC型水素吸蔵合金は、高容量であるが、いずれも高価なVを含むので、これに対してVを含むことなくかつ同等レベルの容量を有する水素吸蔵合金は、EV用水素タンクなどの高容量な水素吸蔵合金を必要とするアプリケーションにおいて、画期的なコストメリットが期待できる。

【0003】本発明者等が先に出願した特願平8-273438号において、一般式 $Ti_{100-a-b}Cr_aX_b$ 、但し、 X はMo、Wの少なくとも1種で、式中 a, b は原子%表示で、 $40 \leq a \leq 70$ 、 $0 < b \leq 20$ で表される水素吸蔵合金を提案した。このBCC型水素吸蔵合金の製造には、高温安定相であるBCC（体心立方構造）相を常温にて凍結させるため、通常、母合金を溶解・ castingした後、1200～1400℃にて1～5時間保持し、油中または氷水中にて冷却する必要があるものが多い。

【0004】さらに、水素吸放出可能な状態とするために、合金を数十ミクロン程度に粉碎し、水素雰囲気中で活性化させる必要がある。この点に関し、平均粒径を制御して粉碎、分級工程を省略する方法として、例えば特開平6-192712号に原料粉末の直接的製造方法として、ニッケル水素二次電池の負極材料の合金粉末をガスアトマイズによって製造する方法が開示されている。し

かし、一般的な合金としての水素吸蔵合金の製造では、母合金の溶解・ casting、熱処理、粉碎および活性化の四工程を必要とする。しかしこの四工程では、製造効率およびコストの点から出来るだけ簡略化することが必要であり、そのため、前記熱処理および粉碎工程の二工程を省略可能とする製造方法の開発が望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、BCC型水素吸蔵合金として室温でBCC相を持ち来るための急冷工程を検討し、同時に熱処理および粉碎工程を省略を可能とするBCC型水素吸蔵合金の製造方法を提供することにある。

【0006】また、本発明の他の目的は、前記急冷工程としてロール急冷を検討し、合金をリボン状となし水素ガスとの接触面積を増大し、活性化を容易とするBCC型水素吸蔵合金の製造方法を提供することにある。さらに、本発明の別の目的は、合金特性としての高容量の水素吸放出特性を有する水素吸蔵合金を低コストにて製造可能とする合金によって、工業的規模に適用可能とする水素吸放出特性に優れたBCC型水素吸蔵合金の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、組成が、一般式 $Ti_{100-a-b}Cr_aX_b$ 、但し、 X はMo、Wの少なくとも1種で、式中 a, b は原子%表示で、 $40 \leq a \leq 70$ 、 $0 < b \leq 20$ で表される組成の合金溶湯を、不活性ガス雰囲気中で急速冷却し、室温でBCC相の状態となすことを特徴とするBCC型水素吸蔵合金の製造方法によって達成される。また、上記の目的は、前記急速冷却が双ロール法、片ロール法またはアトマイズ法であり、冷却時の冷却速度が $10^2 K/sec$ 以上であることを特徴とするBCC型水素吸蔵合金の製造方法によっても達成される。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の合金組成として、Ti-Cr-X系合金での範囲を、図2に示す。この三元状態図では、Ti-Cr系のTiCr₂であるC14ラーベス相の単相領域が存在し、本発明はこの範囲を回避している。一方、誘導加熱法、アーク溶解法などにより溶融された合金は、通常冷却時に1200℃以下でより安定なC14ラーベス相へと変態する。このため、本発明では、上記組成にてBCC相を形成するために、高温安定なBCC相を常温まで凍結し、合金が均一なるBCC相からなる範囲とするものである。すなわち、図2の点A (Ti₃₀Cr₇₀)、B (Ti₁₀Cr₇₀X₂₀)、C (Ti₄₀Cr₄₀X₂₀)、およびD (Ti₆₀Cr₄₀)からなる線分で囲まれた範囲内で、ただし、AD以外の線分上を含む組成とするものである。

【0009】これまでの本発明者等の知見では、BCC合金のなかでも、その内部でスピノーダル分解により、ナノオードの微細な二相に規則的に分解した状態では、

水素放出特性が著しく影響される。本三元系合金の基本となる二元系状態図で、特にTi-Cr系、Cr-Mo系およびCr-W系では、二相分離の領域が存在することがわかる。一例として図3に、Ti-Cr系の二元の状態図を示す。この図において、TiCr₂の1370℃と共晶点を結ぶ二相分離の固相線があり、これ以上の温度では、均一BCC相である。本発明ではこの状態を室温まで急冷して持ち来たることによって、BCC相であってかつ水素放出特性が著しく改善されたりボン状合金を製造することを可能とする。

【0010】さらに、前記リボン状合金は厚み50～100μm、幅3～4mm程度とすることによって、比表面積を大きくして、水素化時の水素ガスとの直接接面積を増大させ、粉碎しなくても十分に活性化できるものとする。この急冷方法は、工業生産に適している液体急冷法の一つであって、例えば双ロール法、片ロール法またはアトマイズ法が含まれ、その際の冷却速度は、10² K/sec以上とする。この液体急冷法では、電気炉または高周波溶解炉によって所定の合金を溶解し、その溶融合金をガス圧によりノズルから噴出させ、高速回転する冷却用回転体の表面上で接触凝固させる。図1に本発明の製造装置の概要を示す。

【0011】雰囲気からの溶湯から製品までにおける酸化を防止するために、装置全体を不活性ガス雰囲気1としてその中に、噴射ノズル2、高周波コイル3と、急冷装置としてCu製ロール4を設ける。本発明の合金組成に調整した母合金を高周波コイル3により発生する誘導電流によって溶解する。この溶解では、例えば図1のように耐火物製の噴射ノズル2中で行われ溶解合金が連続的に供給され一定の圧力条件にて噴射されるように構成する。高周波コイル3による誘導電流による溶解では、攪拌が十分になされ、溶湯8の成分を均一にするのに有利である。本発明では特に溶解装置を限定するものではなく、不活性雰囲気中で溶解・冷却が連続的になされるものであればよい。

【0012】急冷装置は例えば矢印5のように高速回転する冷却用回転体としてのCu製ロール4上で溶湯流8が薄く引き延ばされて急冷凝固する。この場合の冷却速度はこの冷却用回転体の材質としての特性値（熱伝達率、熱容量等）と溶湯流8の厚みに依存し、この厚みは合金組成による溶湯の物性値により決まる噴出溶湯量に関連する特性（ノズル径、圧力等）と回転体の周速によって決められる。例えば、速度Vで高速回転するCu製ロール4上に溶湯Qを噴出させる場合、 $Q \propto \pi a^2 p$ （a：ノズル径、p：噴出圧力）なる関係で表され、これによって厚みt、幅wの急冷リボン6が得られたとすると、 $Q \propto wtV$ の関係式として表される。本発明においては、合金成分を一定として前記の関係式からの計算値と実際の製造との関連を把握し、その条件を最適とする製造条件が得られる。

【0013】次に、本発明の成分限定理由について説明する。本合金は一般式Ti_{100-a-b}Cr_aX_b、但し、XはMoおよび/またはW、式中a、bは原子%表示で、40 ≤ a ≤ 70、0 < b ≤ 20で表される。前記組成範囲ではBCC相の均一相を有し、これを室温まで持ち来るための急冷後、合金中の二相分離状態での結晶構造の歪みが最適化され、水素吸蔵合金としての水素の移動度を促進可能とする微細組織に調整される。

【0014】すなわち、Crが40at%未満では、水素吸蔵合金の水素吸放出特性（圧力組成等温線：PCT線図）における平衡圧力が低く、吸蔵した水素を再び常温で取り出すことが困難となる。また、Crが70at%超では、前記平衡圧力が高く、常温での水素吸蔵量が少ない。さらに、Moおよび/またはWが、0at%では熱処理を施しても合金がBCC化されない。また、20at%超では水素吸蔵量が低下するため実用的でなくなる。このため上記の組成範囲に限定した。

【0015】本発明では、前記合金のBCC相を均一に出現した状態で水素吸放出量が最大となるように、製造方法としての急冷条件を規定した。すなわち、母合金の溶解後の冷却速度では、双ロール法、片ロール法またはアトマイズ法において、10² K/sec未満の場合は、BCC相を均一に凍結することが難しくなり、所望の水素吸放出特性が得られないため、10² K/sec以上の冷却速度に限定した。また、本発明において冷却速度の上限を特に限定しないのは、かなりの超急冷にしたとしても本合金系では、BCC相の均一凍結の効果が飽和する以外には特に材質的には問題が顕在化しないことによる。しかし、冷却速度の増大とともに急冷処理コストの増大を招くことになり、有利ではない。

【0016】以上のように、本発明組成では、高温相としてBCC相であるが、室温ではC14ラーベス相が生成し易い。しかし、急速冷却することで溶湯から高温相のBCCが凝固組織として現われ、その後さらにC14ラーベス相への変態が行われる前に、室温に至る。従って、熱処理工程を経ることなく、室温で非平衡相としてのBCC相が得られる。以下に、本発明について実施例に基づいてさらに詳述する。

【0017】

【実施例】本発明の実施例では、水素吸蔵合金の組成を本発明範囲のTi₃₉Cr₅₄Mo₇およびTi₄₁Cr₅₆W₃に成分調整した。本発明例では溶解量を6g/回として、1800℃で溶解し、冷却ロールはロール径：200mm、回転数：4000rpm、ロール初期温度を室温に設定することによって、この時の冷却速度が10² K/sec以上であることを確認した。冷却後に得られた急冷リボン形状は厚さ：50～100μm、幅：3～4mm、長さ：30～40mmであった。比較例はアーク溶解で、直径：2cmで20gのボタンインゴットを作製し、その後10mm角程度に粉碎したものを使用した。

【0018】また、合金中の各相の組成は、透過電子顕微鏡と付属のEDX（エネルギー分散型X線回折）を用いて行った。また相分率の割合の測定は、透過電子顕微鏡で得られた情報をもとに結晶構造モデルを作成し、粉末X線回折データのリートベルト解析を行った。リートベルト解析は通常のX線回折法とは異なり、回折強度を用いて結晶構造パラメータを精密化できるとともに、各相の重量分率を計算により求めることが可能である。リ*

*リートベルト解析には、無機材質研究所泉博士の開発した解析ソフトRIETAN94を用いた。本発明により作成した本発明例の急冷リボン合金、および同組成の比較例としたアーク溶解合金のBCC相/ラーベス相分率を表1に示す。

【0019】

【表1】

組 成	製造方法	BCC相	ラーベス相	備 考
Ti ₃₉ Cr ₅₄ Mo ₇	ロール急冷	92	8	本発明例
	アーク溶解	20	80	比較例
Ti ₄₁ Cr ₅₆ W ₃	ロール急冷	89	11	本発明例
	アーク溶解	0	100	比較例

【0020】表1から、比較例のアーク溶解合金のラーベス相分率はTi₃₉Cr₅₄Mo₇では80%、Ti₄₁Cr₅₆W₃ではラーベス単相であるのに対し、本発明例のロール急冷合金のBCC相分率はTi₃₉Cr₅₄Mo₇では92%、Ti₄₁Cr₅₆W₃では89%で顕著にBCC化していることがわかる。※20

※表2に、本実施例の前記組成のTi₃₉Cr₅₄Mo₇ およびTi₄₁Cr₅₆W₃の本発明例および比較例の試料について40℃での水素吸放出量の測定結果を示す。

【0021】

【表2】

組 成	製造方法	水素吸蔵量(cc/g)	水素放出量(cc/g)	備 考
Ti ₃₉ Cr ₅₄ Mo ₇	ロール急冷	248	209	本発明例
	アーク溶解	96	10	比較例
Ti ₄₁ Cr ₅₆ W ₃	ロール急冷	222	181	本発明例
	アーク溶解	75	40	比較例

【0022】本成分における40℃での水素吸放出特性は、本発明例のロール急冷合金の水素吸蔵量はTi₃₉Cr₅₄Mo₇では248cc/g、Ti₄₁Cr₅₆W₃では222cc/g、水素放出量はTi₃₉Cr₅₄Mo₇では209cc/g、Ti₄₁Cr₅₆W₃では181cc/gであるのに対して、比較例のアーク溶解合金の水素吸蔵量はTi₃₉Cr₅₄Mo₇では96cc/g、Ti₄₁Cr₅₆W₃では75cc/g、水素放出量はTi₃₉Cr₅₄Mo₇で10cc/g、Ti₄₁Cr₅₆W₃では40cc/gであり、本発明例では水素吸放出特性が改善されていることがわかる。

【0023】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、ロール冷却のみで従来の熱処理合金と等価な特性を持つ合金の製造が可能である。さらに、リボン状合金は比表面積が非常に大きいため、水素化時の水素ガスとの直接接触面積が大きく、粉砕しなくても活性化される。このため、従来の製造工程で必要とされる母合金溶解・熱処理、粉砕および活性化の四工程を、合金溶解・ロール急冷および活性化の二工程に短縮することができる。

従って、本発明によれば、高容量なBCC型水素吸蔵合金を極めて低コストで製造することができ、各種用途への実用化を可能にする。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るロール急冷装置の概要を示す図である。

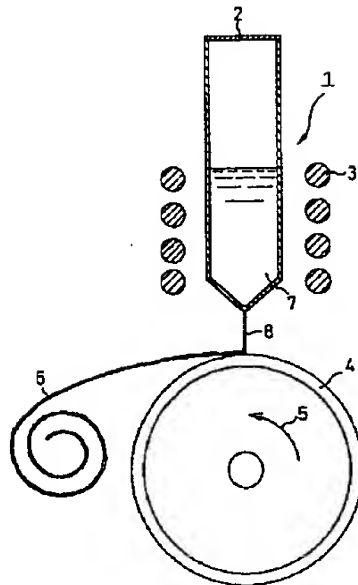
【図2】本発明に係るTi-Cr-X（Moおよび/またはW）系の三元状態図による組成を示す図である。

【図3】本発明に関連するTi-Cr系二元状態図である。

【符号の説明】

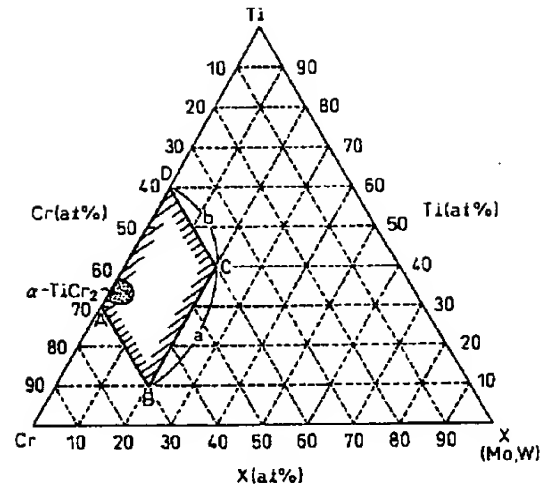
- 1…不活性ガス雰囲気
- 2…噴射ノズル
- 3…高周波コイル
- 4…Cu製ロール
- 5…高速回転
- 6…急冷リボン
- 7…溶湯
- 8…溶湯流

【図1】

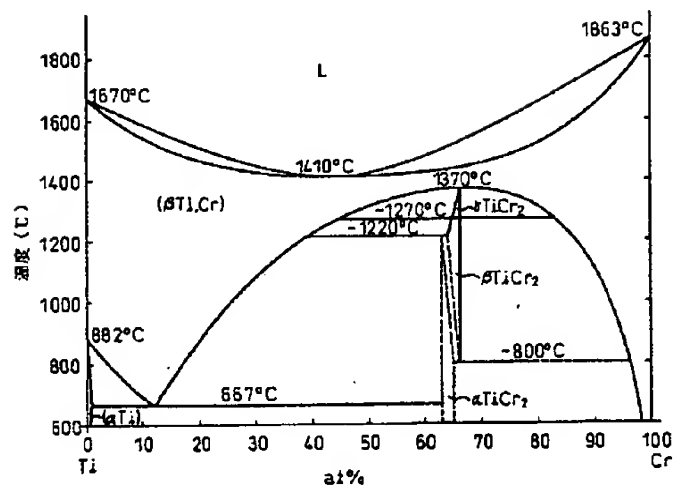


- 1…不活性ガス雰囲気 5…高速回転
2…噴射ノズル 6…急冷リボン
3…高周波コイル 7…溶湯
4…Cu製コイル 8…溶湯

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 2 2 C 27/06

識別記号

F I

C 2 2 C 27/06